

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092619

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl. H01F 1/153
B22F 3/14
C22C 33/02
C22C 38/00

(21)Application number : 08-240841 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD
INOUE AKIHISA
RES DEV CORP OF JAPAN
(22)Date of filing : 11.09.1996 (72)Inventor : MIZUSHIMA TAKAO
MAKINO TERUHIRO
INOUE AKIHISA

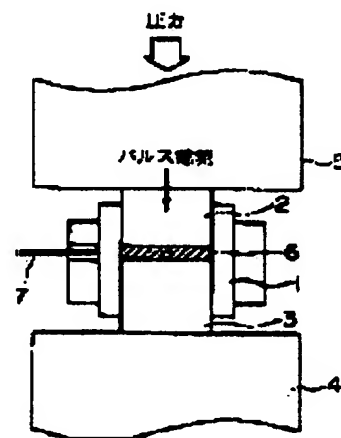
(54) FE-BASED SOFT MAGNETIC METALLIC GLASS SINTERED BODY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Fe-based soft magnetic metallic glass sintered body having an excellent soft magnetic characteristic and a high green density by sintering powder of an Fe-based soft magnetic metallic glass alloy which can increase the temperature interval $\Delta T_x = T_x - T_g$ of a supercooled liquid to a specific value or larger.

SOLUTION: An Fe-based soft magnetic metallic glass alloy used as material powder can increase the temperature interval $\Delta T_x = T_x - T_g$ (where T_x is the starting temperature of crystallization and T_g is the glass transition temperature) of a supercooled liquid to $\geq 3.5K$. The used metallic glass alloy is composed mainly of Fe containing other metals and metalloids. The material

powder is thrown in the space between the upper and lower punches 2 and 3 of a discharge plasma sintering device and molded by pushing the punches 2 and 3 toward each other from both the top and bottom sides while a chamber is evacuated to a vacuum and, at the same time, applying a pulse-like current upon the powder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.2000

[Date of sending the examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92619

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 F 1/153

H 0 1 F 1/14

C

B 2 2 F 3/14

C 2 2 C 33/02

L

C 2 2 C 33/02

38/00

3 0 4

38/00

3 0 4

B 2 2 F 3/14

A

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-240841

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月11日

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

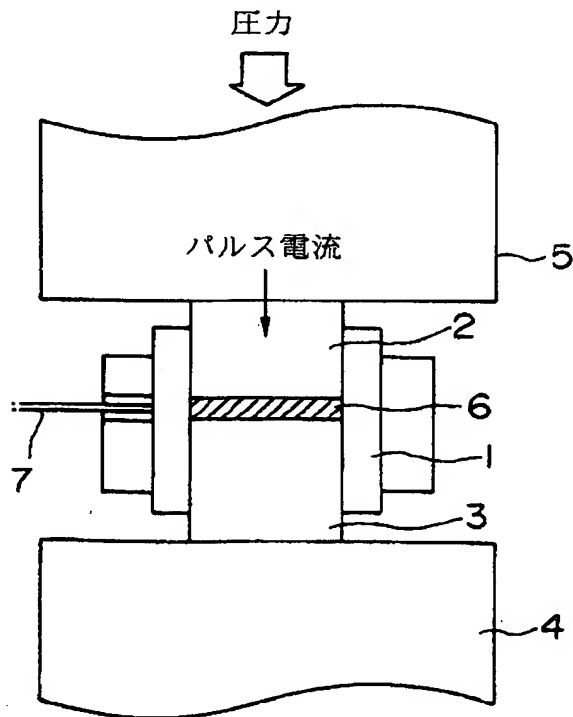
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 F e 基軟磁性金属ガラス焼結体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温で良好な軟磁気特性を有し、高い成形密度を有するF e 基軟磁性金属ガラス焼結体を提供することを目的とする。

【解決手段】 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が35 K以上であるF e 基軟磁性金属ガラス合金の粉末を、放電プラズマ焼結法により焼結する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 35 K 以上である Fe 基軟磁性金属ガラス合金の粉末が焼結されてなることを特徴とする Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 2】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金の粉末が、放電プラズマ焼結法により、昇温速度 40°C/分以上で昇温して焼結されてなることを特徴とする請求項 1 記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 3】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体が、Fe 以外の他の金属元素と半金属元素とを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 4】 半金属元素として、P、C、B 及び Ge のうちの少なくとも 1 種以上を含有してなることを特徴とする請求項 3 に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 5】 半金属元素として、P、C、B 及び Ge のうちの少なくとも 1 種以上および Si を含有してなることを特徴とする請求項 3 に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 6】 他の金属元素が、周期律表 I II B 族及び I V B 族の金属元素のうちの少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 7】 他の金属元素が、Al、Ga、In 及び Sn のうちの少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 8】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の組成が原子%で

Al: 1 ~ 10%

Ga: 0.5 ~ 4%

P: 9 ~ 15%

C: 5 ~ 7%

B: 2 ~ 10%

Fe: 残部

であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4, 6, 7 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 9】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の組成が原子%で

Al: 1 ~ 10%

Ga: 0.5 ~ 4%

P: 9 ~ 15%

C: 5 ~ 7%

B: 2 ~ 10%

Si: 0 ~ 15%

Fe: 残部

であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 5, 6, 7 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 10】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の組成に、原子%で Ge が 0 ~ 4% 含有されていることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 11】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の組成に、原子%で Nb、Mo、Hf、Ta、W、Zr 及び Cr の少なくとも 1 種以上が 7% 以下含有されていることを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 12】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の組成に、原子%で 10% 以下の Ni と 30% 以下の Co の少なくとも一方が含有されていることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 13】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の X 線回折像がハローパターンを具備することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 14】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体に、300 ~ 500°C の温度範囲の熱処理が施されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体。

【請求項 15】 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 35 K 以上である Fe 基軟磁性金属ガラス合金の粉末を焼結することを特徴とする Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法。

【請求項 16】 前記 Fe 基軟磁性金属ガラス合金の粉末を、放電プラズマ焼結法により、昇温速度 40°C/分以上で昇温して焼結することを特徴とする請求項 15 記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法。

【請求項 17】 請求項 15 または 16 記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法において、焼結温度を、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とすることを特徴とする Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法。

【請求項 18】 請求項 15 ~ 17 のいずれかに記載の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法において、 $3t/cm^2$ 以上の圧力で焼結することを特徴とする Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法。

【請求項 19】 請求項 15 ~ 18 のいずれかに記載の方法で得られた Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体を 300 ~ 500°C の温度範囲で熱処理することを特徴とする Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気ヘッドやトランスまたはモータのコアなどに適用できる磁気特性に優れた Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】軟磁性合金材料で従来この種の用途に使用されているものとして、例えばFe-Si、Fe-Si-Al合金（センダスト）、Ni-Fe合金（パーマロイ）、Fe基およびCo基のアモルファス材料等が挙げられる。ところで、DCモータのコアなどに軟磁性合金材料を適用する際には、高密度のバルク形状とすることが有利であるが、従来、上記のアモルファス合金材料は、熔融金属を急冷することによって作製されており、得られる形状は、帯、線材、粉末、薄膜に限定されていた。そこで、急冷帯を粉砕して得られた原料粉末を焼結してバルク形状に固化成形する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように、比較的低温で焼結しなければならないため、高密度の焼結体を得られないという問題があった。

【0003】本発明は前記の背景に鑑み、室温で良好な軟磁気特性を有し、高い成形密度を有するFe基軟磁性金属ガラス焼結体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明のFe基軟磁性金属ガラス焼結体は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が35K以上であるFe基軟磁性金属ガラス合金の粉末が焼結されたものであり、室温で良好な軟磁気特性を有し、高い成形密度を有する。なお過冷却液体の温度間隔 ΔT_x は40K以上であるとより好ましく、50K以上であるとさらに好ましい。特に、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金の粉末が、放電プラズマ焼結法により、昇温速度40℃/分以上で昇温して焼結されてなるものが好ましい。

【0005】本発明において、前記Fe基軟磁性金属ガラス焼結体は、Fe以外の他の金属元素と半金属元素とを含有することを特徴とする。本発明において、半金属元素は、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。あるいは半金属元素として、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上およびSiを含有してもよい。本発明において、他の金属元素は、周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。具体的には、他の金属元素が、Al、Ga、In及びSnのうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。本発明において、Fe基軟磁性金属ガラス焼結体の組成は原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：9～15%、C：5～7%、B：2～10%、Fe：残部であることを特徴とする。あるいはFe基軟磁性金属ガラス焼結体の組成が原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：9～15%、C：5～7%、B：2～10%、Si：0～15%、Fe：残部であってもよい。

【0006】本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス

焼結体の組成に、原子%でGeが4%以下、好ましくは0.5～4%含有されていてもよい。本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス焼結体の組成に、原子%でNb、Mo、Hf、Ta、W、Zr及びCrの少なくとも1種以上が7%以下含有されていてもよい。本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス焼結体の組成に、原子%で10%以下のNiと30%以下のCoの少なくとも一方が含有されていてもよい。本発明のFe基軟磁性金属ガラス焼結体は、X線回折像がハローパターンを具備することを特徴とする。本発明のFe基軟磁性金属ガラス焼結体は、焼結して得られた焼結体に、300～500℃の温度範囲の熱処理を施したものであってもよい。

【0007】本発明の製造方法によれば、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が35K以上であるFe基軟磁性金属ガラス合金の粉末を焼結することによって、室温で良好な軟磁気特性を有し、高い成形密度を有するFe基軟磁性金属ガラス焼結体を得られる。特に、Fe基軟磁性金属ガラス合金の粉末を、放電プラズマ焼結法により、昇温速度40℃/分以上で昇温して焼結することが好ましい。焼結温度は、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とすることが好ましい。さらに、得られたFe基軟磁性金属ガラス焼結体を300～500℃の温度範囲で熱処理すれば、より軟磁気特性の優れた焼結体を得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。図1は本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するために用いて好適な放電プラズマ焼結装置の一例の要部を示すもので、この例の放電プラズマ焼結装置は、筒型のダイ1と、このダイ1の内部に挿入される上パンチ2および下パンチ3と、下パンチ3を支え、後述するパルス電流を流す際の一方の電極ともなるパンチ電極4と、上パンチ2を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となるパンチ電極5と、上下のパンチ2、3に挟まれた粉末原料6の温度を測定する熱電対7を主体として構成されている。

【0009】図3に、前記放電プラズマ焼結装置の全体構造を示す。図3に示す放電プラズマ焼結装置Aは、住友炭鉱株式会社製のモデルSPS-2050と称される放電プラズマ焼結機の一つであり、図1に示す構造を要部とするものである。図3に示す装置においては、上部基盤11と下部基盤12を有し、上部の基盤11に接してチャンバ13が設けられ、このチャンバ13の内部に図1に示す構造の大部分が収納されて構成され、このチャンバ13は図示略の真空排気装置および雰囲気ガスの供給装置に接続されていて、上下のパンチ2、3の間に充填される原料粉末（粉粒体）6を不活性ガス雰囲気などの所望の雰囲気下に保持できるように構成されて

いる。なお、図1と図3では通電装置が省略されているが、上下のパンチ2、3およびパンチ電極4、5には別途設けた通電装置が接続されていてこの通電装置から図2に示すようなパルス電流をパンチ2、3およびパンチ電極4、5を介して通電できるように構成されている。

【0010】前記構成の放電プラズマ焼結装置を用いてFe基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するには、成型用の原料粉末を用意する。この原料粉末は、後述する所定組成のFe基軟磁性金属ガラス合金を、溶製してから鑄造法により、あるいは単ロールもしくは双ロールによる急冷法によって、さらには液中紡糸法や溶液抽出法によって、あるいは高圧ガス噴霧法によって、バルク状、リボン状、線状体、粉末等の種々の形状として製造する工程と、粉末状以外のものは粉碎して粉末化する工程により得られる。

【0011】本発明において用いるFe基軟磁性金属ガラス合金は、合金の過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が、35K以上、組成によっては40K以上、さらには50K以上という顕著な温度間隔を有し、これまでの知見から知られるFe基合金からは全く予期されないものである。しかも、軟磁性についても室温で優れた特性を有しており、これまでの知見に見られない全く新規なものである。

【0012】本発明で用いられるFe基軟磁性金属ガラス合金は、その組成については、Feを主成分とし、更に、他の金属と半金属とを含有したものと示すことができる。このうち他の金属とは、周期律表のIIA族、IIIA族及びIIIB族、IVA族及びIVB族、VA族、VIA族、VIIA族のうちか選択できるものであるが、中でも、IIIB族、IVB族の金属元素が好適なものとして示される。例えば、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Sn（スズ）である。また、本発明で用いられるFe基軟磁性金属ガラス合金に対し、Ti、Hf、Cu、Mn、Nb、Mo、Cr、Ni、Co、Ta、W、Zrの中から選択される1種以上の金属元素を配合することができる。前記半金属元素としては、例えば、P（リン）、C（炭素）、B（ほう素）、Si（ケイ素）、Ge（ゲルマニウム）を例示できる。より具体的に例示すると、本発明で用いられるFe基軟磁性金属ガラス合金は、その組成が原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：9～15%、C：5～7%、B：2～10%、Fe：残部であって、不可避不純物が含有されていても良いFe基金属ガラス合金である。

【0013】また、更にSiを加えると、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が増大し、結晶化開始温度も上昇して熱的により安定なアモルファスとなる。Siの含有量は多すぎると、過冷却液体域が消滅し、高密度アモルファス焼結体が得られなくなるので15%以下が好ましい。より具体的に例示すると、本発明で用いられるFe基軟磁

性金属ガラス合金は、その組成が原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：9～15%、C：5～7%、B：2～10%、Si：0～15%、Fe：残部であって、不可避不純物が含有されていても良いFe基金属ガラス合金である。

【0014】なお、前記の組成において、更にGeを原子%で4%以下、好ましくは0.5～4%の範囲で含有していても良い。また、前記組成において、更に、Nb、Mo、Cr、Hf、W、Zrの少なくとも1種を原子%で7%以下含有していても良く、更に、Ni10%以下、Co30%以下を含んでいても良い。さらに、前記組成において、Pt、白金族のうち1種以上の元素を添加してもよい。これらの元素の添加量は、多すぎると均一なアモルファス相が得られないので5%以下とするのが好ましい。AlやCr、およびPt、白金族元素を含有することによって、得られるFe基軟磁性金属ガラス焼結体の耐食性が向上する。

【0015】本発明で用いられる前記の組成のFe基軟磁性金属ガラス合金は、室温において磁性を有し、また、熱処理により、より良好な磁性を示すものであり、 $1.5 \mu\Omega\text{m}$ 以上の高い比抵抗値を得ることができるものである。なお、Fe基軟磁性金属ガラス合金の製造方法について付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状等によって、好適な冷却速度が決まるが、通常は $1 \sim 10^2 \text{K/s}$ 程度の範囲を目安とすることができる。そして、実際には、ガラス相（glassy phase）に、結晶相としてのFe₃B、Fe₂B、Fe₃P等の相が析出するかどうかを確認することで決めることができる。

【0016】次に、前記組成の原料粉末を用意したならばこれを図1あるいは図3に示す放電プラズマ焼結装置の上下のパンチ2、3の間に投入し、チャンバ13の内部を真空引きするとともに、パンチ2、3で上下から圧力を加えて成形すると同時に、例えば図2に示すようなパルス電流を原料粉末に印加して加熱し、成形する。この放電プラズマ焼結処理においては、通電電流により原料粉末を所定の速度で素早く昇温することができ、また、通電電流の値に応じて原料粉末の温度を厳格に管理できるので、ヒータによる加熱などよりも遥かに正確に温度管理ができ、これにより予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

【0017】本発明において、焼結温度は、原料粉末を固化成形するために300℃以上とすることが必要であるが、原料粉末として用いられるFe基軟磁性金属ガラス合金は、大きな過冷却液体の温度間隔 ΔT_x （ $T_x - T_g$ ）を有しているので、この温度領域で加圧焼結することによって、高密度の焼結体を好ましく得ることができる。ただし、焼結温度が結晶化開始温度に近いと、結晶核の生成開始（構造的短範囲秩序化）や結晶析出開始による磁気異方性を生じるので軟磁性特性が劣化するおそ

れがある。また、放電プラズマ焼結装置の機構上、モニターされる焼結温度は金型に設置されている熱電対の温度であるため、粉末試料にかかる温度よりも低い温度である。したがって、本発明における焼結温度は、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合、好ましくは $T \leq T_x$ の範囲とされる。

【0018】また、特にFe基軟磁性金属ガラス合金にSiを添加した場合は、結晶化開始温度 T_x が上昇し、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が増大するので、より熱的に安定なアモルファス材料となる。したがって、このFe基軟磁性金属ガラス合金を粉末化し、加圧焼結を行うことにより、Siを含有しない原料粉末を用いた場合に比べて、より高密度のバルク状のFe基軟磁性金属ガラス焼結体を得ることが可能である。

【0019】本発明において、焼結を行う際の昇温速度は、ゆっくりとした昇温速度では結晶相が生成するため、 $40^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上とするのが好ましい。また焼結の際の圧力については、加圧力が低すぎると焼結体を形成できないため、 $3\text{ t}/\text{cm}^2$ 以上とするのが好ましい。さらに、得られた焼結体に熱処理を施してもよく、これにより磁気特性を高めることができる。このときの熱処理温度はキュリー温度以上であり、かつ磁気特性を劣化させる結晶が析出する温度以下とされ、具体的には $300 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $300 \sim 450^\circ\text{C}$ とされる。

【0020】このようにして得られた焼結体は、原料粉末として用いられた前記Fe基軟磁性金属ガラス合金と同じ組成を有するものであるから、室温で優れた軟磁性特性を有し、また熱処理によりより良好な磁性を示すものであり、特に比抵抗値が $1.5\mu\Omega\text{m}$ 以上と高いものである。このため、優れたSoft magnetic特性（軟磁気特性）を有する材料として、この焼結体を磁気ヘッドのコア、あるいはトランスのコア、更には、パルスモータの磁針等のような磁気部品等に広く適用することができる。従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

【0021】尚、上記説明では、Fe基軟磁性金属ガラス合金からなる原料粉末を放電プラズマ焼結により成形する方法を用いたが、これに限らず、押し出し法などの方法により加圧焼結することによってもバルク状のFe基軟磁性金属ガラス焼結体を得ることができる。

【0022】

【実施例】Fe、Al及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金及びBを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気下においてこれらの原料を高周波誘導加熱装置で溶解し、原子組成比がFe₇₃Al₁₅Ga₂P₁₁C₅B₄のインゴットを作製した。このインゴットをるつぽ内に入れて溶解し、るつぽのノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急冷する単ロール法によって、減圧Ar雰囲気下でアモルファス単相組織の急冷薄帯を得

た。これをロータールミルを用いて大気中で粉碎することで粉末化した。得られた粉末の中で粒径 $53 \sim 105\mu\text{m}$ のものを選別して後の工程に原料粉末として使用した。

【0023】約2gの前記原料粉末をWC製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填した後、図1に示すダイ1の内部に装填し、チャンバの内部を $3 \times 10^{-5}\text{ torr}$ の雰囲気中で上下のパンチ2、3で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通電して加熱した。パルス波形は図2に示すように12パルス流した後で2パルス休止するものとし、最高 $4700 \sim 4800\text{ A}$ の電流で原料粉末を加熱した。焼結は、試料に $6.5\text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた状態で室温から焼結温度まで試料を加熱させ、約5分間保持することにより焼結を行った。昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

【0024】図4は、Fe₇₃Al₁₅Ga₂P₁₁C₅B₄なる組成の急冷非晶質合金薄帯を粉碎して得られた原料粉末のDSC曲線（Differential scanning calorimeter：示差走査熱量測定による曲線）を示すものであり、図5は、この粉末を焼結温度 430°C で放電プラズマ焼結して得られた焼結体のDSC曲線を示すものである。また図6は、粉碎前の急冷非晶質合金薄帯のTMA曲線（Thermo Mechanical Analysis 曲線）を示すものである。図4のDSC曲線より、原料粉末の $T_x = 512^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 465^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T_x = 47^\circ\text{C}$ が求められる。このように結晶化温度以下の広い温度領域で過冷却液体域が存在し $\Delta T_x = T_x - T_g$ で示される値が大きく、この系の組成の合金が高いアモルファス形成能を有することがわかる。また、図5のDSC曲線より、焼結体の $T_x = 512^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 465^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T_x = 47^\circ\text{C}$ が求められる。図4および図5の結果より、非晶質合金粉末と焼結体との T_x 、 T_g 、 ΔT_x が同じであることがわかる。さらに図6に示すTMA曲線では、 $440 \sim 480^\circ\text{C}$ の温度領域で温度の上昇に伴って試料が急激に伸びていることがわかる。このことは、過冷却液体温度領域において合金の軟化現象が起こっていることを示している。このように非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば高密度化するために有利である。

【0025】図7は、原料粉末を焼結温度 380°C 、 400°C 、 430°C 、 460°C でそれぞれ放電プラズマ焼結したときの、焼結したままの状態における焼結体のX線回折試験結果を示す。 380°C 、 400°C 、および 430°C で焼結した試料では、いずれもハローなパターンとなっており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。一方、 460°C で焼結した試料では結晶相を示す鋭いピーク状の回折線が得られている。

【0026】図8は、放電プラズマ焼結法を用いて焼結した際の焼結温度と、得られた焼結体の密度、ならびに焼結後に $350^\circ\text{C} \times 15\text{分}$ の熱処理を施したバルク材の透磁率（ μ_e ）、保磁力（Hc）、および飽和磁束密度

(B_s) との関係を示すものである。この図に示されるように、焼結温度の上昇に伴って焼結体の密度は増大し、 430°C 以上の焼結温度で焼結することによって、相対密度99.7%以上の高密度の焼結体を得られている。なお、焼結時の圧力を高くすれば、より低い温度でも高密度の成形体を得ることが可能である。また磁気特性については、焼結温度 430°C 付近までは、保磁力(H_c)はほぼ一定であり、透磁率(μ_e)および飽和磁束密度(B_s)は温度の上昇にしたがって向上し、特に焼結温度 430°C で優れた軟磁気特性が得られている。これに対して、焼結温度が 460°C になると飽和磁束密度の低下、保磁力の増大、透磁率の低下が生じ、軟磁気特性が大きく劣化している。

【0027】これらの結果より、本実施例では、焼結温度を 430°C 以下の温度範囲(換言すれば、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合、 $T \leq T_x$ の範囲)とすることによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態においてアモルファス単相組織を有し、熱処理後において良好な軟磁気特性を示す焼結体を得られることがわかる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 35K 以上であるFe基軟磁性金属ガラス合金の粉末を焼結するので、室温で軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有するバルク状のFe基金属ガラス合金焼結体を提供できる。また本発明によれば、 T_x が 35K 以上であるFe基軟磁性金属ガラス合金の粉末を放電プラズマ焼結法で焼結するので、 $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上で昇温させて焼結することができ、成形密度が高く、高い飽和磁束密度を有し、優れた透磁率を有するFe基軟磁性金属ガラス焼結体を得られる。

【0029】また、好ましい組成系として、Fe以外の他の金属元素と半金属元素とを含有すること、添加する半金属元素として、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上とすること、あるいはP、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上およびSiとすること、他の金属元素として、周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上とすることができ、他の金属元素として、Al、Ga、In及びSnのうちの少なくとも1種以上とすることができる。特にS

iを添加した場合は、結晶化開始温度 T_x が上昇し過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が増大するので、より熱的に安定なアモルファス材料となるので、より高密度のバルク状のFe基軟磁性金属ガラス焼結体を得ることが可能である。さらに、得られた焼結体を熱処理するならば、更に軟磁気特性の優れた焼結体を得られる。

【0030】そして、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲で焼結することによって、優れた軟磁気特性と高密度とを兼ね備えた焼結体を得られる。また、焼結する際の圧力を $3\text{t}/\text{cm}^2$ 以上とすることによって、成形密度を十分に高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法を実施するために用いる放電プラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。

【図2】 図1に示す放電プラズマ焼結装置で原料粉末に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図3】 放電プラズマ焼結装置一例の全体構成を示す正面図である。

【図4】 実施例における原料粉末のDSC曲線を示す図である。

【図5】 実施例における焼結体のDSC曲線を示す図である。

【図6】 実施例における急冷非晶質合金薄帯のTMA曲線を示す図である。

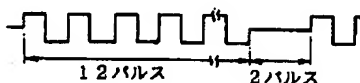
【図7】 実施例において $380^{\circ}\text{C} \sim 460^{\circ}\text{C}$ で焼結して得られた焼結体のX線回折図形を示す図である。

【図8】 実施例において得られた焼結体の密度、透磁率、保磁力、飽和磁束密度の焼結温度依存性を示した図である。

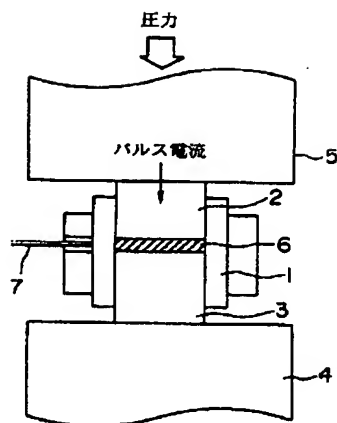
【符号の説明】

- | | |
|-----|------------|
| A | 放電プラズマ焼結装置 |
| 1 | ダイ |
| 2、3 | パンチ |
| 6 | 粉末原料 |
| 4、5 | パンチ電極 |
| 7 | 熱電対 |
| 11 | 基盤 |
| 12 | 基盤 |
| 13 | チャンバ |

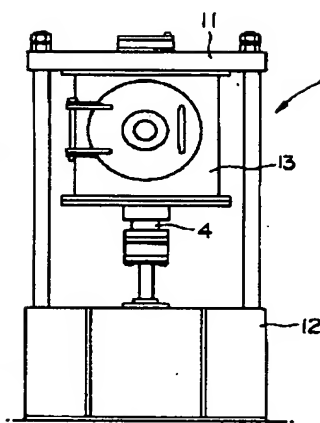
【図2】



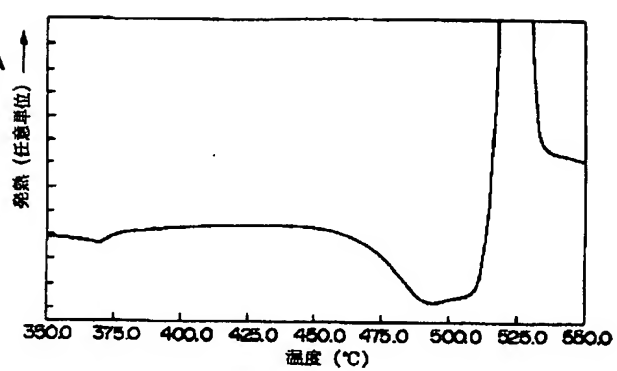
【図1】



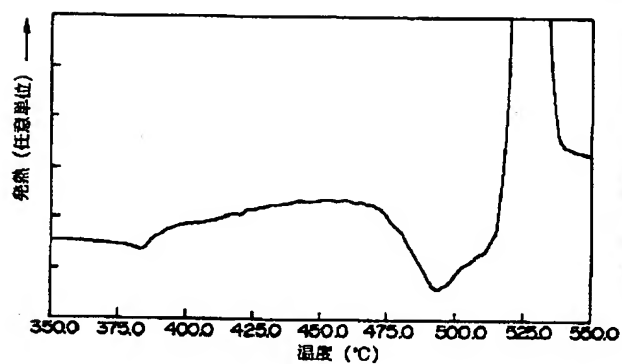
【図3】



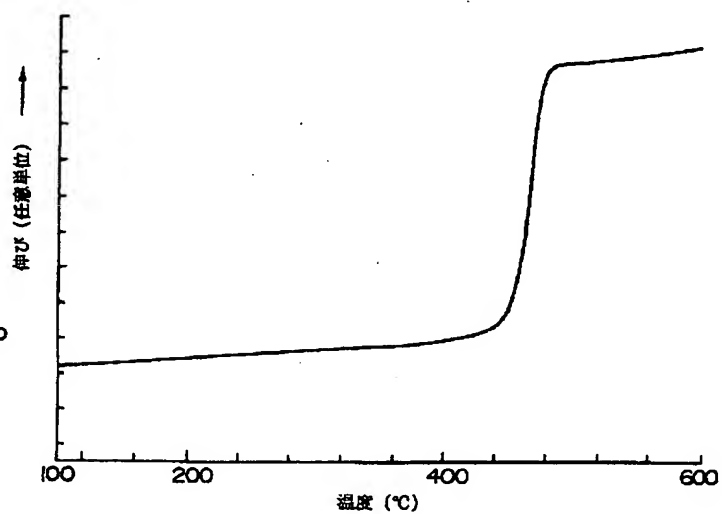
【図4】



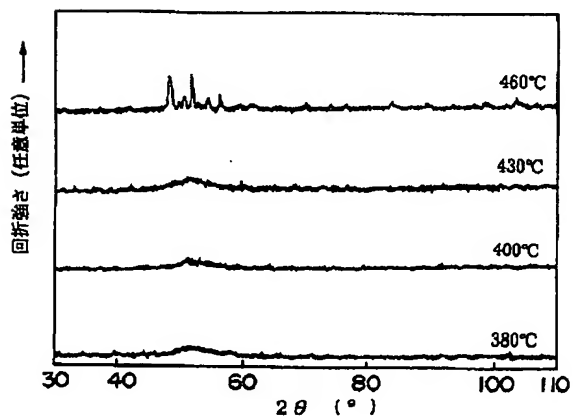
【図5】



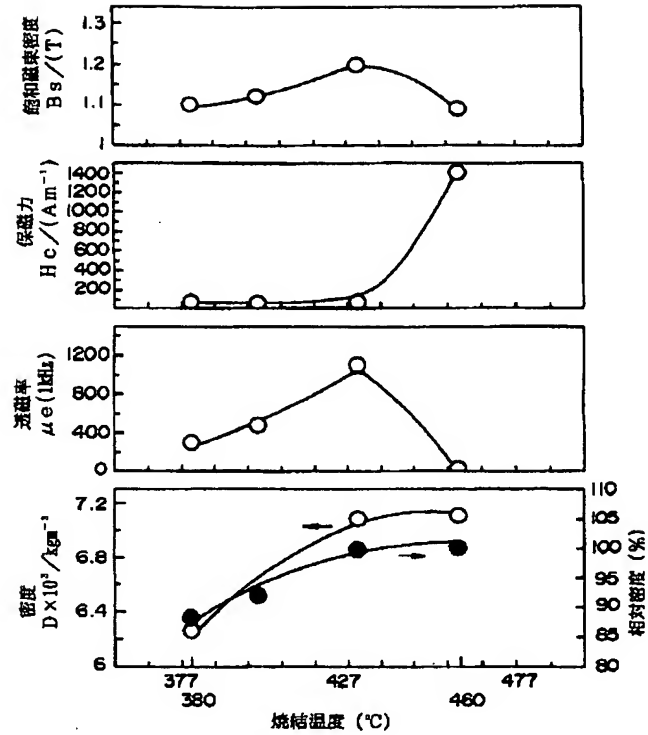
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 水嶋 隆夫
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内

(72)発明者 牧野 彰宏
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内
(72)発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川
内住宅11-806